

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Dienen, insbesondere von Dienen in Reformatströmen (Speiseströmen) an einem nickelhaltigen Fällkatalysator. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung hochreiner Aromaten bzw. Aromatengemische.

[0002] Das durch katalytisches Reformieren von Naphtha hergestellte Reformat stellt eine sehr wichtige Aromatenquelle zur Gewinnung von Reinaromaten dar. Wesentliche Bestandteile des Reformats(troms) sind aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol. Der Siedebereich des Kohlenwasserstoff-Gemischs liegt zwischen 60 und 180°C. Außer den gesättigten Kohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen enthalten die unbehandelten Reformatströme Bestandteile wie Olefine und Diolefine. Zur Weiterverarbeitung zu den Reinaromaten wurde bisher eine Reihe von Destillations-, Extraktions- und Extraktivdestillationsstufen eingesetzt.

[0003] Bei hohen Reinheitsanforderungen müssen die durch die oben genannte physikalischen Verfahren schlecht abtrennbaren Dien-Verbindungen aus dem Reinaromaten-Schnitt entfernt werden. Gemäß Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Vol. A3, Seite 490, Verlag Chemie, wird dies durch eine Nachbehandlung der Reinaromaten an einer aktiven Tonerde durchgeführt: Beim Durchlaufen des Feststoffbetts werden die Dien-Verbindungen selektiv adsorbiert. Nachteile dieses Verfahrens sind der hohe Feststoff-Verbrauch und die notwendige Entsorgung der mit Kohlenwasserstoff-Verbindungen beladenen Tonerde, Nachteile die mit den immer strenger werdenden Umweltauflagen an Bedeutung gewinnen.

[0004] Ein Alternativ-Verfahren besteht in der selektiven Hydrierung von Spuren ungesättigter Verbindungen. FR-A 2 720 754 offenbart, daß bei Pyrolysebenzin Diene selektiv an einem Palladium-Tränkkatalysator bei ca. 150°C und ca. 15 bar hydriert werden können.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Dienen anzugeben, bei dem

- eine hocheffektive Hydrierung der Diene erfolgt
 - Aromaten im wesentlichen nicht hydriert werden
 - ein stabiler, preiswerter Katalysator eingesetzt wird
 - eine einfache und effektive automatische Steuerung des Verfahrens erfolgen kann, und
 - das Verfahren in einfacher Weise in vorhandenen Anlagen und Raffinerien ausgeführt werden kann.

[0006] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Dienen in Diene enthaltenden Speiseströmen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein solche Diene enthaltender Speisestrom an einem nickelhaltigen Fällkatalysator bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C, einem Druck zwischen 3 und 20 bar und einer WHSV zwischen 1 und 10 kg/(lxh) in Gegenwart von freiem Wasserstoff hydriert wird.

[0007] Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß nickelhaltige Fällkatalysatoren, wie sie an sich aus der EP-A 0 672 452 bekannt sind, eine sehr wirksame selektive Hydrierung von Dienen zulassen, wobei die Hydrierung mit diesem Katalysator unter hoher Reformatbelastung und Niederdruck- und Niedertemperatur-Bedingungen durchgeführt wird. Es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, daß bei dem Betrieb unter niedrigen Druck- und Temperaturbedingungen und hohem Reformatdurchsatz der Wasserstoff gegenüber den hydrierenden Dienen mengengeregt in den Hydrierreaktor eingespeist wird.

Nickelfällkatalysator

[0008] Die erfindungsgemäß eingesetzten Nickelfällkatalysatoren sind in der EP-A 0 672 452 beschrieben. Es handelt sich dabei um Katalysatoren, die im wesentlichen 65 bis 80 % Nickel, berechnet als Nickeloxid, 10 bis 25 % Silicium, berechnet als Siliciumdioxid, 2 bis 10 % Zirkonium, berechnet als Zirkoniumoxid und 0 bis 10 % Aluminium, berechnet als Aluminiumoxid, enthalten mit der Maßgabe, daß die Summe aus dem Gehalt an Siliciumdioxid und Aluminiumoxid mindestens 15 % beträgt (Prozentangaben in Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators). Sie sind durch Zugabe einer sauren wäßrigen Lösung von Nickel-, Zirkonium- und gewünschtenfalls Aluminiumsalzen zu einer basischen wäßrigen Lösung von Silicium- und gewünschtenfalls Aluminiumverbindungen, wobei der pH-Wert auf mindestens 6,5 abgesenkt und anschließend durch Zugabe weiterer basischer Lösung auf 7 bis 8 eingestellt wird, Isolieren des so ausgefällten Feststoffs, Trocknen, Formen und Calcinieren erhältlich.

[0009] Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren enthalten bevorzugt 70 bis 78 % Nickel, 10 bis 20 % Silicium, 3 bis 7 % Zirkonium und 2 bis 10% Aluminium.

[0010] Bevorzugt werden Katalysatoren eingesetzt, die nur Nickel als katalytisch aktives Metall enthalten. Insbesondere solche Katalysatoren, die frei von Palladium sind, können verwendet werden.

[0011] Die Katalysatoren können neben den genannten Oxiden Promotoren in Mengen bis zu 10 % enthalten. Dabei handelt es sich um Verbindungen wie CuO, TiO₂, MgO, CaO, ZnO und B₂O₃. Bevorzugt sind aber Katalysatoren, die

keine Promotoren enthalten.

[0012] Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren geht man von wäßrigen sauren Lösungen von Nickel-, Zirkonium- und gegebenenfalls Aluminiumsalzen aus. Als Salze kommen organische und anorganische Salze wie Acetate, Sulfate, Carbonate, vorzugsweise aber Nitrate der genannten Metalle in Betracht. Der Gesamtgehalt an Metallsalzen beträgt im allgemeinen 30 bis 40 Gew.-%. Da die spätere Fällung der Metalle aus der Lösung praktisch quantitativ erfolgt, hängt die Konzentration der Einzelkomponenten in der Lösung nur vom Gehalt des herzustellenden Katalysators an dieser Komponente ab. Die wäßrige Lösung wird durch Zugabe einer Mineralsäure, vorzugsweise Salpetersäure auf einen pH-Wert von unter 2 eingestellt.

[0013] Diese Lösung wird, zweckmäßigerweise unter Rühren, in eine wäßrige basische Lösung, die Siliciumverbindungen und gewünschtenfalls Aluminiumverbindungen enthält, eingetragen. Diese Lösung enthält beispielsweise Alkalimetallhydroxid oder vorzugsweise Soda, in der Regel in Mengen von 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Lösung. Der pH-Wert liegt im allgemeinen über 10.

[0014] Als Siliciumverbindung kommt neben Wasserglas, das bevorzugt wird, weiterhin SiO_2 in Betracht. Der Siliciumgehalt der Lösung liegt zweckmäßigerweise bei 0,5 bis 4 Gew.-%. Außerdem kann die Lösung gewünschtenfalls Aluminiumverbindungen in Form oxidischer Feststoffe enthalten, obwohl es bevorzugt wird, nur der sauren Lösung Aluminiumsalze zuzusetzen. Die Zugabe der sauren zur basischen Lösung erfolgt im allgemeinen bei 30 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 80°C. Sie wird in der Regel über einen Zeitraum von 0,5 bis 4 Stunden vorgenommen.

[0015] Es wird soviel von der sauren Lösung zugesetzt, daß der pH-Wert auf mindestens 6,5 absinkt. Dabei werden unlösliche Verbindungen gefällt. Bevorzugt wird ein Bereich von 4,0 bis 6,5, besonders bevorzugt von 5,5 bis 6,5. Niedrigere pH-Werte sind möglich, ergeben aber keinen erkennbaren Vorteil für die so hergestellten Katalysatoren. In der Regel wird dieser pH-Wert je nach der Menge der eingesetzten Lösungen 1 bis 60 Minuten gehalten, dann wird er durch Zugabe von weiterer basischer Lösung auf 7 bis 8 eingestellt und die Fällung der Metallverbindungen wird bei diesem pH-Wert vervollständigt.

[0016] Werden Katalysatoren gewünscht, die Promotoren enthalten, ist es zweckmäßig, einer der beschriebenen Lösungen lösliche Metallsalze als Vorstufen für die Promotoren zuzusetzen, diese Metalle mitzufällen und mit dem so erhaltenen Fällungsprodukt weiterzuverarbeiten. Die Promotoren können aber auch als Feststoffe in die Fällungslösung gegeben werden.

[0017] Das gefällte Produkt wird, beispielsweise durch Filtration, isoliert. In der Regel schließt sich daran ein Waschschritt an, wobei insbesondere gegebenenfalls während der Fällung mitgerissene Alkalimetallionen und Nitrationen ausgewaschen werden. Anschließend wird der so erhaltene Feststoff getrocknet, wofür je nach Menge des Trockenguts beispielsweise ein Trockenschrank oder ein Sprühtrockner eingesetzt werden kann. Im allgemeinen beträgt die Trocknungstemperatur 100 bis 200°C. Vor dem nächsten Verfahrensschritt können dem Feststoff gewünschtenfalls die oben genannten Promotoren zugemischt werden. Das getrocknete Produkt wird dann bevorzugt calciniert, was in der Regel bei Temperaturen von 300 bis 700°C, vorzugsweise 320 bis 450°C, über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden erfolgt.

[0018] Zur bestimmungsgemäßen Verwendung wird der calcinierte Feststoff zu Formkörpern geformt, beispielsweise durch Extrusion zu Strängen oder durch Tablettierung. Dazu werden dem calcinierten Feststoff an sich bekannte Peptisierungsmittel wie Salpetersäure oder Ameisensäure in Mengen von in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den zu verformenden Feststoff, zugesetzt. Zur Tablettierung kann z.B. Graphit verwendet werden. Die so erhaltenen Formkörper werden in der Regel bei Temperaturen von 300 bis 700°C, vorzugsweise 350 bis 500°C, über einen Zeitraum von 1 bis 8 Stunden calciniert.

Hydrierverfahren

[0019] Die erfindungsgemäß eingesetzten und die bevorzugten Verfahrensparameter sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Hydrierverfahrensparameter

	Bereich	bevorzugter Bereich
Temperatur	40 - 100°C	50 - 80°C
Druck	3 - 20 bar	5 - 12 bar
WHSV*	1-10 kg/(l x h)	3-7 kg/(l x h)

* Gewichtsgeschwindigkeit pro Stunde und Volumeneinheit (weight hourly space velocity)

20 **Speiseströme**

[0020] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten Speiseströme enthalten etwa 15 bis etwa 90 in Gew.-% Aromaten und bis zu etwa 5000 Gew.-ppm Diene. Die am meisten bevorzugten Speiseströme sind Reformatströme.

25 [0021] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Wasserstoff in die Hydrierstufe so mengengeregt eingespeist, daß etwa soviel Wasserstoff zugeführt wird, wie zur Hydrierung der Diene erforderlich ist. Dabei erfolgt die Regelung bevorzugterweise so, daß pro Mol Dien-Struktur im Speisestrom 1 bis 1,3, vorzugsweise 1 bis 1,2, besonders etwa 1,2 Mol Wasserstoff eingespeist wird.

30 [0022] Bevorzugt wird in dem Verfahren ein Katalysator eingesetzt, der 65 bis 80 Gew.-% Nickel, 10 bis 25 Gew.-% Silicium, 2 bis 10 Gew.-% Zirkonium, 0 bis 10 Gew.-% Aluminium enthält - alle Komponenten als Oxide berechnet und Prozentangaben in Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators- mit der Maßgabe, daß die Summe aus dem Gehalt an Siliciumdioxid und Aluminiumoxid mindestens 15 % beträgt.

35 [0023] Es ist weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt, daß man hydriertes Produkt in einer Extraktivdestillationsstufe zu einem aromatischen Kohlenwasserstoff-Gemisch und einem nicht-aromatischen Kohlenwasserstoff-Gemisch auffrennt.

[0024] Schließlich ist es erfindungsgemäß vorgesehen und bevorzugt, daß der Aromaten-Gehalt des zu hydrierenden Gemisches vor der selektiven Hydrierung durch eine oder mehrere vorgeschaltete Destillations-, Extraktions- und/oder Extraktivdestillationsstufen erhöht wird.

40 [0025] Überraschenderweise zeigen die beschriebenen nickelhaltigen Fällkatalysatoren auch eine hohe Selektivität bei der Hydrierung von Dienen in an Aromaten reichen Kohlenwasserstoff-Gemischen, wenn das Verfahren so ausgelegt ist, daß der Katalysator bei niedrigen Druck- und Temperatur-Stufen mit einem hohen Speisestrom-, insbesondere Reformatstrom-Durchsatz belastet wird, und der Wasserstoff gegenüber den zu hydrierenden Dienen mengengeregt in den Reaktor eingespeist wird.

45 [0026] Die erfindungsgemäße Anwendung der Hydrierstufe eignet sich besonders in Kombination mit einer nachgeschalteten Extraktivdestillation des hydrierten Produkts zur Aufarbeitung und Gewinnung der wertvollen Aromaten. Es ist bereits bekannt, daß sich aromatische Kohlenwasserstoff-Gemische aus Gemischen von aromatischen und nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen selektiv durch Extraktivdestillation gewinnen lassen, wobei das eingesetzte organische Lösungsmittel aus einer hochsiedenden polaren Flüssigkeit besteht (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A3, Seite 490, Verlag Chemie). DE-A 20 40 025 offenbart, daß N-substituierte Morpholine sich als ein solches selektives Lösungsmittel besonders eignen. Das bevorzugte Lösungsmittel für die Extraktivdestillationsstufe ist NFM (N-Formylmorpholin).

50 [0027] Demzufolge lassen sich die bei der selektiven Hydrierung des Reformatstroms anfallenden Verbindungen während der Extraktivdestillationsstufe sehr einfach von dem aromatischen Kohlenwasserstoff-Gemisch trennen. Bei zu drastischen Hydrierbedingungen (z.B. End-of-Run-Bedingungen) oder zu aktivem Katalysator können möglicherweise Aromaten hydriert werden. Die dabei anfallenden Naphthene werden ebenso während der Extraktivdestillationsstufe aus dem Aromaten-Gemisch entfernt, so daß eine hohe Stoffreinheit ohne zusätzliche Nachbehandlung mit Tonerde gewährleistet wird.

55 [0028] Die praktische Brauchbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wird anhand des nachfolgenden Beispiels

demonstriert. Als Ausgangs-Kohlenwasserstoff-Gemisch diente ein benzolreicher Reformat-Schnitt. Die Reinheit gegenüber vorhandenen Dien-Verbindungen wurde anhand des Wash-Color-Tests nach ASTM D-848 geprüft. Der Ver- suchsreaktor wurde in Riesel-Fahrweise unter folgenden Bedingungen betrieben:

5 - Temperatur: $T = 60^\circ\text{C}$
 - Druck: $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$
 - Durchsatz: $\text{WHSV} = 6 \text{ kg}/(\text{L}_{\text{Kat}} \times \text{h})$
 - Abgas: 1,7 Nl/kg

10

	Feed	Ni-Fällkatal. (erfindungsgemäß)	Pd-Tränkkatal. (nach FR 2 720 754)
15 Wash-Color-Test (nach ASTM D-848)	6	1	3
20 Aromatenverlust	-	< 0,1 Gew.-%	< 0,1 Gew.-%

* gem. EP-A 0 672 452 mit folgender Zusammensetzung

25 Ni 75 Gew.-%
 Si 15 Gew.-%
 Al 5 Gew.-%
 Zr 5 Gew.-%
 (alles als Oxide)

30 [0029] Dieses Beispiel zeigt, daß durch erfindungsgemäße Verwendung des nickelhaltigen Fällkatalysators die im Reformat enthaltenen Dien-Verbindungen selektiv hydriert werden, was dazu führt, daß sich z.B. der Wash-Color-Test-Wert ohne hohen Aromatenverlust verbessern läßt.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung von Dienen in Diene enthaltenden Speiseströmen, dadurch gekennzeichnet, daß ein solche Diene enthaltender Speisestrom an einem nickelhaltigen Fällkatalysator bei einer Temperatur zwischen 40 und 100°C, einem Druck zwischen 3 und 20 bar und einer WHSV zwischen 1 und 10 kg/(Lxh) in Gegenwart von freiem Wasserstoff hydriert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur zwischen 50 und 80°C, einem Druck zwischen 5 und 12 bar und einer WHSV zwischen 3 und 7 kg/(Lxh) durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Speisestrom 15 bis 90 Gew.-% Aromaten und bis zu 5000 Gew.-ppm Diene enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff gegenüber den zu hydrierenden Dienen mengengeregelt in die Hydrierstufe vorzugsweise pro Mol Dien-Struktur im Speisestrom 1 bis 1,3, insbesondere 1 bis 1,2, besonders etwa 1,2 Mol Wasserstoff, eingespeist wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 65 bis 80 % Nickel, 10 bis 25 % Silicium, 2 bis 10 % Zirkonium, 0 bis 10 % Aluminium enthält - alle Komponenten als Oxide berechnet und Prozentangaben in Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators- mit der Maßgabe, daß die Summe aus dem Gehalt an Siliciumdioxid und Aluminiumoxid mindestens 15 % beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man hydriertes Produkt in einer Extraktivdestil-

lationsstufe zu einem aromatischen Kohlenwasserstoff-Gemisch und einem nicht-aromatischen Kohlenwasserstoff-Gemisch auf trennt.

5 7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aromaten-Gehalt des Speisestroms vor der selektiven Hydrierung durch eine oder mehrere vorgeschaltete Destillations-, Extraktions- und/oder Extraktivdestillationsstufen erhöht wird.

10 **Claims**

15 1. A process for the selective hydrogenation of dienes in diene-containing feed streams, which comprises hydrogenating a feed stream comprising such dienes over a nickel-containing precipitated catalyst at from 40 to 100°C, a pressure of from 3 to 20 bar and a WHSV of from 1 to 10 kg/(lxh) in the presence of free hydrogen.

20 2. A process as claimed in claim 1, which is carried out at from 50 to 80°C, a pressure of from 5 to 12 bar and a WHSV of from 3 to 7 kg/(lxh).

25 3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the feed stream comprises from 15 to 90% by weight of aromatics and up to 5000 ppm by weight of dienes.

30 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the hydrogen is fed into the hydrogenation step in such a way that its amount is regulated as a function of the dienes to be hydrogenated, with the amount fed in preferably being regulated such that from 1 to 1.3 mol, preferably from 1 to 1.2 mol, particularly about 1.2 mol, of hydrogen is fed in per mol of diene structure in the feed stream.

35 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the catalyst comprises from 65 to 80% of nickel, from 10 to 25% of silicon, from 2 to 10% of zirconium, from 0 to 10% of aluminum, all components calculated as oxides and percentages by weight based on the total mass of the catalyst, with the proviso that the sum of the content of silicon dioxide and aluminum oxide is at least 15%.

40 6. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein hydrogenated product is separated in an extractive distillation step into an aromatic hydrocarbon mixture and a non-aromatic hydrocarbon mixture.

45 7. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the aromatic content of the feed stream is increased prior to the selective hydrogenation by means of one or more upstream distillation, extraction and/or extractive distillation steps.

50 **Revendications**

40 1. Procédé d'hydrogénéation sélective de diènes dans des courants d'alimentation contenant des diènes, caractérisé en ce qu'un tel courant d'alimentation contenant des diènes est hydrogéné sur un catalyseur précipité contenant du nickel à une température comprise entre 40 et 100°C, sous une pression comprise entre 3 et 20 bar et pour une vitesse en poids par heure et par unité de volume (WHSV) entre 1 et 10 kg/(lxh) en présence d'hydrogène libre.

45 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on opère à une température entre 50 et 80°C, sous une pression entre 5 et 12 bar et pour une WHSV entre 3 et 7 kg/(lxh).

50 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le courant d'alimentation contient 15-90% en poids de composés aromatiques et jusqu'à 5000 ppm en poids de diènes.

55 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité d'hydrogène à introduire dans l'étape d'hydrogénéation est régulée en fonction des diènes à hydrogénier et représente de préférence 1 à 1,3, en particulier 1 à 1,2, de façon plus particulièrement préférée environ 1,2 mole d'hydrogène, par mole de structure diène dans le courant d'alimentation.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur contient 65-80% de nickel, 10-25% de silicium, 2-10% de zirconium, 0-10% d'aluminium - tous les composants étant comptés en tant

qu'oxyde et les pourcentages étant des pourcentages en poids, par rapport à la masse totale du catalyseur - étant spécifié que la somme de la teneur en dioxyde de silicium et de la teneur en oxyde d'aluminium vaut au moins 15%.

6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on divise le produit hydrogéné, dans une étape de distillation extractive, pour obtenir un mélange d'hydrocarbures aromatiques et un mélange d'hydrocarbures non aromatiques.
7. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur en composés aromatiques du courant d'alimentation, avant l'hydrogénéation sélective, est augmentée par une ou plusieurs étapes préalables de distillation, extraction et/ou distillation extractive.

15

20

25

30

35

40

45

50

55